ХИМИЯ

УДК 541.18

Н. И. ЖАРКИХ, А. Э. ЯРОЩУК

СТРУКТУРНАЯ НЕЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ СИЛЬНОМ ПЕРЕКРЫТИИ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

(Представлено академиком АН УССР Ф. Д. Овчаренко)

Для описания электрокинетических явлений на языке термодинамики необратимых процессов запишем систему линейных феноменологических уравнений:

$$I_V = -L_{11}\nabla p - L_{12}\nabla\varphi - L_{13}\nabla\mu, \quad I_E = -L_{12}\nabla p - L_{22}\nabla\varphi - L_{23}\nabla\mu,$$
$$I_c = -L_{13}\nabla p - L_{23}\nabla\varphi - L_{33}\nabla\mu, \tag{1}$$

где I_V, I_E, I_c — соответственно поток объема раствора, электрический ток и сверхконвективный поток растворенного электролита, p, φ, μ — макроскопические давления, электрический и химический потенциалы, L_{ik} — кинетические коэффициенты.

Еще Смолуховский [1] показал, что для систем с тонким двойным электрическим слоем отношение

$$\frac{L_{12}}{L_{22}} = \text{inv}, \tag{2}$$

то есть не зависит от геометрической формы поверхности твердой фазы. Из (2) следует, что потенциал течения

$$\left.\frac{\nabla\varphi}{\nabla p}\right|_{I_E=0;\nabla\mu=0} = -\frac{L_{12}}{L_{22}} = \text{inv} \tag{3}$$

и электроосмотический перенос

$$\left.\frac{I_V}{I_E}\right|_{\nabla p=0;\nabla\mu=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \text{inv} \tag{4}$$

не зависят от геометрии системы. Отсюда следует исключительно важный для практики вывод, что определяемый из измерений (3)—(4) ζ-потенциал не чувствителен к геометрии дисперсной системы.

Впоследствии результат Смолуховского (2) был обобщен в двух направлениях: во-первых, была доказана [2] структурная независимость величины

$$\frac{L_{13}}{L_{33}} = \text{inv}, \tag{5}$$

откуда следует, что перепад концентрации в режиме максимальной концентрационной поляризации

$$\left.\frac{\nabla\mu}{\nabla p}\right|_{\nabla\varphi=0;I_c=0} = -\frac{L_{13}}{L_{33}} = \text{inv} \tag{6}$$

и капиллярноосмотический перенос при малых числах Пекле

$$\left.\frac{I_V}{I_c}\right|_{\nabla p=0;\nabla\varphi=0} = \frac{L_{13}}{L_{33}} = \mathrm{inv} \quad (7)$$

также не зависят от геометрии.

Во-вторых, формулы (2), (5) были обобщены за счет отказа от предположения тождественности граничного слоя и двойного электрического слоя. Было показано [3], что формулы (2)—(7) справедливы для произвольного граничного слоя, в котором на ионы действуют наряду с электрическими произвольные сторонние силы. Единственным ограничением теории осталось предположение о тонкости граничного слоя.

В противоположном предельном случае — при очень толстом граничном слое — существуют, как доказывается ниже, другие структурно-независимые комбинации кинетических коэффициентов. Если толщина граничного слоя превышает характерный размер капилляров диафрагмы, то можно ожидать, что избытки концентраций ионов будут практически постоянными в любой точке порового пространства. Свойство такого постоянства мы будем кратко называть свойством гомогенности.

Запишем локальные уравнения для элемента объема порового раствора в потоковой формулировке [4]:

$$\operatorname{div} v = 0, \quad \eta\Delta v - \nabla P - \sum_{i=1}^{N} (c_i - c_{i0}) \nabla \mu_i = 0,$$
$$\operatorname{div}(-c_i D_i \nabla \mu_i + c_i v) = 0, \quad (8)$$

где v — локальная скорость, P — локальное потоковое давление, c_i, c_{i0}, D_i, μ_i $(i=1, \ldots, N)$ — соответственно локальная концентрация, концентрация в равновесном с диафрагмой растворе, коэффициент диффузии и локальный электрохимический потенциал иона i-го сорта (N — число сортов), η — вязкость раствора в порах диафрагмы.

В силу предположения о гомогенности локальные концентрации c_i и локальные избытки концентраций $(c_i - c_{i0})$ не зависят от координат. Тогда из системы (8) следует, что величины μ_i удовлетворяют уравнению Лапласа

$$\Delta\mu_i = 0, \quad (9)$$

а μ_i — гармонические функции (потенциалы). Из этого, в свою очередь, следует, что объемная сила f в уравнении Стокса представима в виде

$$\vec{f} = -\sum_{i=1}^{N} (c_i - c_{i0}) \nabla \mu_i = -\nabla \left[\sum_{i=1}^{N} (c_i - c_{i0}) \mu_i\right] = -\nabla\Phi, \quad (10)$$

то есть в виде градиента некоторого потенциала Φ. Это последнее свойство потенциальности позволяет объединить в уравнении Стокса объемную силу и градиент давления:

$$\eta\Delta v - \nabla P_1 = 0, \quad P_1 = P + \Phi, \quad \Phi = \sum_{i=1}^{N} (c_i - c_{i0}) \mu_i. \quad (11)$$

Из уравнений (11) следует, что локальное распределение скорости в поровом пространстве диафрагмы определяется исключительно перепадом величины P_1. Этот перепад может быть создан перепадом давления, электрического потенциала, концентраций одного или нескольких электролитов, но локальное распределение скорости, а тем более средняя скорость течения I_V от этого не зависят.

Таким образом, в гомогенном пределе имеют место соотношения

$$\frac{L_{12}}{L_{11}} = \text{inv} = F(c^{+} - c^{-}), \qquad (12)$$

$$\frac{L_{13}}{L_{11}} = \text{inv} = c^{+} + c^{-} - 2c_0. \qquad (13)$$

Из (12) следует геометрическая универсальность электроосмотического давления

$$\left.\frac{\nabla p}{\nabla \varphi}\right|_{I_V=0;\nabla\mu=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} = \text{inv} \qquad (14)$$

и тока течения

$$\left.\frac{I_E}{I_V}\right|_{\nabla\varphi=0;\nabla\mu=0} = \frac{L_{12}}{L_{11}} = \text{inv}. \qquad (15)$$

Из (13) следует геометрическая независимость капиллярноосмотического давления

$$\left.\frac{\nabla p}{\nabla \mu}\right|_{I_V=0;\nabla\varphi=0} = -\frac{L_{13}}{L_{11}} = \text{inv} \qquad (16)$$

и потока электролита в режиме пьезодиализа ($\nabla\varphi=0$) и отсутствия концентрационной поляризации ($\nabla\mu=0$)

$$\left.\frac{I_c}{I_V}\right|_{\nabla\varphi=0;\nabla\mu=0} = \frac{L_{13}}{L_{11}} = \text{inv}. \qquad (17)$$

Измерение эффектов (14)—(17) выгодно тем, что интерпретация их результатов не зависит от формы порового пространства диафрагмы и дает информацию о концентрации ионов каждого сорта в нем (величине c_i). Если отождествлять граничный слой диафрагмы с двойным электрическим слоем, то измерения (14), (15) дают информацию о плотности объемного заряда, (16), (17) — об электростатической сорбции электролита.

Следует отметить, что пределы применимости полученных результатов могут быть в определенном смысле даже шире пределов применимости использованных выше уравнений (8). Действительно, в узких порах, где, в первую очередь, можно ожидать достаточной точности гомогенного подхода, могут иметь место заметные отклонения от закономерностей течения, описываемых макроскопической гидродинамикой. Тем не менее, даже с учетом возможности таких отклонений основной вывод остается в силе: воздействия перепадов давления и электрохимических потенциалов полностью эквивалентны, то есть поправки к уравнениям течения проявляются в равной степени в процессах, вызванных теми и другими термодинамическими силами. Таким образом, вывод об инвариантности отношений L_{12}/L_{11} и L_{13}/L_{11} остается в силе. Вместе с тем, соотношения (12), (13), выражающие эти отношения через избыточные концентрации ионов, при этом становятся приближенными.

Дополнительным источником информации о плотности заряда в сильно перекрытом двойном электрическом слое может служить давление набухания, которое в гомогенном пределе также не зависит от геометрии порового пространства [5].

Пределы применимости гомогенного приближения подробно исследованы в работе [6], причем показано, что порядок первой поправки к нему определяется безразмерной плотностью заряда $B = \frac{4\pi\delta q h}{\varepsilon k T}$, где h — характерный линейный размер поры (коэффициент при B составляет, например, 1/4 для цилиндрического капилляра и 1/6 — для плоского). Из определения B видно, что условием применимости гомогенного подхода является не только малость линейного размера, но и относительно небольшая величина плотности фиксированного заряда.

SUMMARY. It is shown that in supposition of homogeneity (when excesses of the ion concentration in the pore space of the diaphragm are constant and do not depend on the coordinates) a number of kinetic phenomena (including electroosmotic pressure) do not depend on geometrical shape of the pore space of diaphragm and is determined by ion concentration excesses only. Measurement of these phenomena permits determining these excesses without complications connected with simulation of the pore space.

1. *Smoluchowski M.* Kataphoresis Graetz Handbuch der Elektrizitat und des Magnetismus.— Leipzig, 1921.— Bd. 2.— S. 366—380.
2. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез.—М. : Наука, 1976.— 328 с.
3. *Шилов В. Н.* Макрокинетическая теория неравновесных явлений в дисперсных системах и мембранах: Автореф. ... докт. физ.-мат. наук, 1986.—32 с.
4. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Кинетическая теория ионофореза коллоидов // Коллоид. журн.— 1985.— **47**, № 5.— С. 927—935.
5. *Жарких Н. И.* Электростатическое давление набухания лиофильных дисперсных систем // Коллоид. журн.— 1989.— **51**, № 6.— С. 935—939.
6. *Ярощук А. Э.* Новый метод описания структуры сильно перекрытых двойных электрических слоев // Коллоид. журн.— 1988.— **50**, № 5.— С. 973—979.

Ин-т коллоид. химии
и химии воды АН УССР, Киев

Поступило 19.01.89

УДК 541.12.038.2+541.459

Акад. АН УССР Р. В. КУЧЕР, Е. М. ГАВРЫЛИВ, В. Я. ЖУКОВСКИЙ,
Р. Г. МАКИТРА, Я. Н. ПИРИГ, А. А. ТУРОВСКИЙ

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

В случае гетеролитических реакций влияние физико-химических свойств растворителей на скорость процесса может быть количественно охарактеризовано на основании принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ) посредством линейных многопараметровых уравнений, учитывающих способность растворителей к специфической и неспецифической сольватации растворенных веществ [1, 2]. Для гомолитических реакций такой подход затруднен вследствие возможности реализации процесса через ряд последовательных и параллельных стадий; однако при условии раздельного рассмотрения каждого из путей процесса использование принципа ЛСЭ позволяет количественно установить влияние сольватационных явлений на их скорость, как это было показано в [3—5] при трактовке констант неинициированного (ингибированного) распада пероксидных соединений.

Недавно в [6] было показано, что принцип ЛСЭ также приемлем для установления влияния среды на энергетические параметры гетеролитических процессов — энергию (E), энтальпию ($\Delta H^{\#}$) и энтропию ($\Delta S^{\#}$) активации, что позволяет более глубоко изучить химизм реакций. Поэтому целесообразно проверить возможность применения такого подхода и к радикальным процессам.

Нами обработаны данные работы [4] по ингибированному распаду полимерного пероксида азелаиновой кислоты в 20 растворителях при 65—85 °С, на основании которых рассчитаны величины E, $\Delta H^{\#}$, $\Delta S^{\#}$ (таблица); коэффициенты корреляции зависимости Аррениуса $\ln k = \ln A + E/RT$ во всех случаях были больше 0,998. Характеристики растворителей взяты из работы [7]. В расчеты не включены данные для амилацетата и капроновой кислоты, для которых в [7] нет всех необходимых параметров.

Обработка велась по уравнению Коппеля — Пальма [1], дополненному членом δ^2, учитывающим плотность энергии когезии среды [4, 5], связанную с важным в радикальных процессах эффектом клетки [8]:

$$E\,(\Delta H^{\#},\ \Delta S^{\#}) = a_0 + a_1 \frac{n^2-1}{n^2+2} + a_2\,\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2,$$